

Patent number: JP6163958
Publication date: 1994-06-10
Inventor: TAKENOUCHI AKEMI; HOSOKAWA MAKOTO; ARAI YASUYUKI; NAKAJIMA SETSUO
Applicant: SEMICONDUCTOR ENERGY LAB
Classification:
- International: H01L31/04
- European: H01L23/498J; H01L31/0392B; H01L31/075
Application number: JP19920072491 19920221
Priority number(s): JP19920072491 19920221

US5427961 (A1)

BEST AVAILABLE IMAGE

[Report a data error here](#)**Abstract of JP6163958**

PURPOSE: To obtain the manufacturing method of a semiconductor device wherein oligomers which inevitably precipitate on the substrate surface when a semiconductor device is formed on an organic resin film substrate are not generated. **CONSTITUTION:** The surface of an organic resin film substrate 10 is previously coated with acrylic resin 11. Thereby generation of precipitate which has been inevitably generated during the conventional manufacturing process of a semiconductor device is prevented, and the quality and the productivity of a semiconductor device are improved.

(51) Int.Cl.⁵
H01L 31/04

識別記号

F I

7376-4M

H01L 31/04

M

審査請求 有 請求項の数6 (全5頁)

(21)出願番号 特願平4-72491

(22)出願日 平成4年(1992)2月21日

(71)出願人 000153878

株式会社半導体エネルギー研究所
神奈川県厚木市長谷398番地

(72)発明者 竹之内 朱美

神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半
導体エネルギー研究所内

(72)発明者 細川 誠

神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半
導体エネルギー研究所内

(72)発明者 荒井 康行

神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半
導体エネルギー研究所内

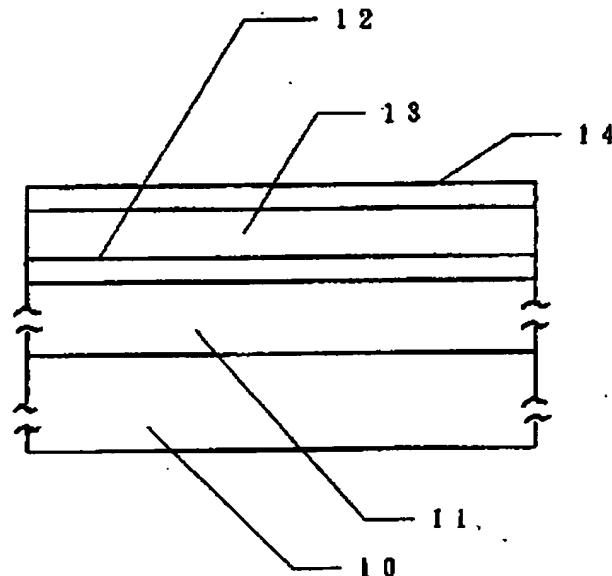
最終頁に続く

(54)【発明の名称】半導体装置およびその作製方法

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 有機樹脂フィルム基板上に半導体装置を形成しようとする際に、基板表面に不可避に析出してしまうオリゴマーが発生しないような、半導体装置の作製方法を提供する。

【構成】 有機樹脂フィルム基板10表面に予めアクリル樹脂11を塗布することにより、半導体装置作製工程に中に不可避に発生しまっていた析出物の発生を防止し、それにより半導体装置の性能を向上して、生産性を高める。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機樹脂フィルム基板を用いた半導体装置であって、前記有機樹脂フィルム基板表面にアクリル樹脂が塗布されていることを特徴とする半導体装置。

【請求項2】 請求項1において、有機樹脂フィルム基板としてポリエチレンテレフタレートを主成分とする材料を用いることを特徴とする半導体装置。

【請求項3】 有機樹脂フィルム基板を用いた半導体装置の作製方法であって、前記有機樹脂フィルム基板上に半導体装置を作製する工程に先立って、前記有機樹脂フィルム基板の表面にアクリル樹脂を塗布する工程を有することを特徴とする半導体装置作製方法。

【請求項4】 請求項3において、有機樹脂フィルム基板としてポリエチレンテレフタレートを主成分とする材料を用いることを特徴とする半導体装置作製方法。

【請求項5】 透光性を有する絶縁性基板と、該絶縁性基板上に設けられたアクリル樹脂の層と、該アクリル樹脂の層上に設けられた第1の電極と、該第1の電極上に設けられた光電変換層と、該光電変換層上に設けられた第2の電極とを有する半導体装置であって、

前記絶縁性基板としてポリエチレンテレフタレートを主成分とする有機樹脂フィルムを用いることを特徴とする半導体装置。

【請求項6】 請求項5において、光電変換層として基板側からPIN型と構成されたアモルファスシリコン半導体を用いたことを特徴とする半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、フレキシブル性（柔軟性）を有する基板である有機樹脂フィルム基板を用いた半導体装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、フレキシブル性を有する有機樹脂フィルム（プラスチックフィルムともいう）を基板として使用した薄膜太陽電池が知られている。

【0003】 上記フレキシブル性を有した基板を用いた薄膜太陽電池は、ガラス基板等のハード基板（硬い基板）を用いた薄膜太陽電池に対して、簡易用途が広く、取り扱いやすいという特徴を有する。

【0004】 上記フレキシブル性を有した基板としては、ポリイミド、通称PETフィルムと呼ばれるポリエチレンテレフタレートのフィルム等が知られている。PETフィルムは、汎用のため安くて入手しやすく、線膨張係数が約 3×10^{-5} / °Cと他の有機樹脂フィルムに比較して比較的小さいという特徴を有している。また、透明であるので、ガラス基板を用いる場合と同様に、基板側から光入射をさせる形式の薄膜太陽を構成できるという特徴を有している。

【0005】 PETフィルムを基板として用いた薄膜太陽電池を作製する方法としては、ガラス基板を用いる場

合と同様に、アモルファスシリコン半導体（一般にa-Siと記載される）を気相化学反応法で成膜させる方法が知られている。また、PETフィルムに限らず有機樹脂フィルムは、耐熱性が乏しいので、成膜に際して基板が高温にならないようにすることが重要である。

【0006】

【従来技術の問題点】 上記のごとく、耐熱性の問題からPETフィルムに代表される有機樹脂フィルムを基板として薄膜太陽電池を作製しようとする場合、基板温度が

10 高くならないようにしていった。しかし、例えば基板としてPETフィルムを用い、このPETフィルム上に透明導電膜であるITOを、基板加熱無しの成膜条件でスパッタ法によって成膜した場合、基板の加熱を行わないのにもかかわらず、フィルム基板表面がスパッタ粒子によってたたかれ発熱してしまう。この結果、PETフィルム中からPETフィルム中の未反応原料、充填材、紫外線吸収剤等がオリゴマーとして析出し、フィルム表面に凹凸を形成してしまっていた。オリゴマーとは、低い重合度の重合体をさすものであり、この場合はPETフィルムを構成するポリエチレンテレフタレートよりも融点あるは軟化点が低いという性質を有する。

【0007】 また、光電変換層を構成するアモルファスシリコン半導体をプラズマCVD法によって成膜する際に、基板を加熱するので、上記のITOを成膜する際に析出したオリゴマーがこの加熱によって多少成長し、結果としてフィルム上の凹凸が1 μm程度の大きさになってしまっていた。

【0008】 周知のように、光電変換層を構成するアモルファスシリコン半導体層（一般にPIN型と構成される）の厚さは0.2 ~ 1 μm程度であるので、アモルファスシリコン半導体層はオリゴマーの発生による凹凸の影響を大きく受けてしまう。この結果、光電変換層の厚さが一定でなくなり光電変換効率が大きく低下してしまっていた。

【0009】 このオリゴマーの析出によって、薄膜太陽電池の構成がどの様な影響を受けるかについて、その一例を図2を用いて説明する。なお、図2はSEM写真並びにSIMS（2次イオン質量分析法）による分析に基づいて作製した模式図面である。

40 【0010】 図2において、20が有機樹脂フィルム基板であるPETフィルム（厚さ100 μm）であり、21がオリゴマー（直径1 μm程度の球形形状を有している）であり、22がITO電極（厚さ4000 Å）であり、23が基板側からPIN型と構成されたアモルファスシリコンよりなる光電変換層（厚さ4500 Å）であり、24がアルミにより構成された裏面電極（厚さ3000 Å）である。図2をみると明らかなように、直径が1 μmにも達するオリゴマーの存在によって、一対の電極並びに光電変換層が大きく圧迫される。その結果、光電変換層23の厚さは一定せず、光電変換効率の低下を

きたしてしまう。また、基板上に設けられている第1の電極を突き抜けてオリゴマーは析出成長するので、多數のオリゴマーの存在によって第1の導電膜の抵抗が高くなってしまうという問題も生じる。さらに、集積化構成をとる場合に必要な電極間の接続や分断のための構成が困難になるという問題も生じてしまう。

【0011】以上のように透明導電膜の成膜時に析出し、アモルファスシリコンの成膜時に成長するオリゴマーのために、完成された薄膜太陽電池の特性は、ガラス基板上に設けられた光電変換装置に比較して低いものとなってしまっていた。

【0012】一方、一般に有機樹脂基板上にアモルファスシリコン薄膜をプラズマCVD法によって成膜しようとする際には、その成膜温度が問題となる。ガラス基板上にアモルファスシリコンをプラズマCVD法によって成膜しようとする場合には、100～300度程度の基板温度が最適であることが知られている。このことから類推して、PETフィルム上においても100度以上の温度でアモルファスシリコンを成膜することがよいと考えられるが、成膜温度が高いとPETフィルムの熱膨張が問題となる。

【0013】このPETフィルムの熱膨張の問題というのは、基板が熱膨張してしまうことによって、基板からアモルファスシリコンが剥がれたり、アモルファスシリコンにクラックが発生したりする問題である。なお、この基板熱膨張の問題は、PETフィルムに限った問題ではなく、有機樹脂フィルムを基板として半導体装置を作製しようとする際に生じる共通の問題である。このことは、前述したようにPETフィルムが有機樹脂フィルムの中では比較的小さい熱膨張係数を有することを考えても明らかである。

【0014】また、前述の透明導電膜の成膜時において析出したオリゴマーがアモルファスシリコンの成膜時における加熱によって成長するので、何らかの方法で基板の熱膨張の問題を解決したとしても、成長するオリゴマーの問題を解決する必要があった。

【0015】以上のように、従来PETフィルム上にアモルファスシリコンをプラズマCVD法によって成膜しようとする際には、不可避にPETフィルム中から析出してしまうオリゴマーの成長の問題と、PETフィルムの熱膨張の問題があり、この2つの問題の兼ね合いで成膜温度を決定していた。

【0016】

【発明の目的】本発明は、有機樹脂フィルム基板上に半導体装置を形成しようとする際に、基板表面に不可避に析出してしまうオリゴマーが発生しないような、半導体装置の構成及びその作製方法を提供することを目的とする。

【0017】

【課題を解決するための手段】本発明は、有機樹脂フィ

ルム基板上に形成される半導体装置の作製工程において、有機樹脂フィルム基板表面にアクリル樹脂を塗布することによって、有機樹脂フィルム基板からの析出物であるオリゴマーが発生しないようにしたことを特徴とするものである。本発明は、PETフィルム上にアクリル酸エステルを主成分とするアクリル樹脂を塗布し、このPETフィルムを基板として光電変換装置を作製すると、従来と同じ工程を施してもオリゴマーが発生しなかったという実験事実に基づくものである。

【0018】本発明の有機樹脂フィルムとして、PET(ポリエチレンテレフタート)以外に、PES(ポリエーテルサルファン)、PSF(ポリスルファン)等を用いることができる。

【0019】しかしながら、PETがもっともガラス転移温度が低く、熱によってオリゴマーが発生しやすいので、本発明の効果が顕著に現れるのは、PETフィルムを基板として用いた場合である。

【0020】アクリル樹脂としては、プラスチックの耐腐耗性、耐薬品性、耐汚染性を高めるためのハードコート材を用いることができる。

【0021】

【作用】有機樹脂基板上にアクリル樹脂を塗布することによって、スパッタ時における有機樹脂フィルムからのオリゴマーの析出をほとんど抑えることができる。

【0022】

【実施例】以下、本発明の構成を利用した実施例を示し、本発明の構成を実施例に則して説明する。

【0023】本実施例は、基板としてポリエチレンテレフタートを主成分とする有機樹脂フィルムであるPETフィルム(厚さ100μm)を用い、薄膜太陽電池を構成した例である。PETフィルムとしては、東レT56またはT60を用いた。このPETフィルムは通常OHのシートに用いられるものである。PETフィルムとしては、本実施例のものに限らず、必要に応じて選択できることはいうまでもない。また、他の有機樹脂フィルムを用いた場合でも程度の差はあれ、本発明の構成が有効であることはいうまでもない。

【0024】図1に本実施例の薄膜太陽電池の構成を示す。図1において、10は有機樹脂フィルム基板であるPETフィルム(100μm厚)であり、11がアクリル樹脂の層であり、12がITOよりなる透明導電膜であり、13が基板側よりPINと構成されたアモルファスシリコンよりなる光電変換層であり、14がアルミの電極である。本実施例に示す薄膜太陽電池は、基板側から光が入射する形式である。

【0025】図1には、薄膜太陽電池の最小限度の構成しか示されていないが、集積化の方法や光電変換層の構成について、本発明は何ら限定するものでない、ここでは詳しく記載しない。よって、光電変換層を構成する半導体の種類も何ら限定されるものではなく、基板

50

の耐熱性を考慮して適当なものを選択すればよい。以下、本実施例の作製工程を示す。まず、基板として用いられる有機樹脂フィルム基板であるPETフィルム(100μm厚)10上にアクリル酸エステルを主成分とするアクリル樹脂11を7μmの厚さにコートした。ここでは、アクリル樹脂として、富士化学産業のアロニックスUV-3700を使用した。このアクリル樹脂は、プラスチックの表面保護用に用いられるものである。コートの方法としては、スピナーにより塗布を行い、UV光によって硬化を行った。なお、アクリル樹脂の厚さは、0.05~10μmの厚さの範囲で決めればよいが、あまり薄いと効果が小さくなってしまう。

【0026】さらに透明導電膜12としてITOを4000Åの厚さに公知のRFスパッタ法によって成膜を行った。なお、この基板の加熱を行わないでスパッタを行った。この状態でオリゴマーの発生は殆どなく、アクリル樹脂塗布の効果が現れていた。

【0027】さらにこの透明導電膜12上に光電変換層として基板側(光入射側)よりPINと構成されたアモルファスシリコン半導体層を形成した。このアモルファスシリコン半導体層の形成方法は、周知のプラズマCVD法によって行った。その厚さは、P型半導体層が100Å、I型半導体層が4000Å、N型半導体層が400Åである。なお、成膜中の基板温度は、基板の耐熱性を考慮して100度で行ったが、必要に応じて室温~1

80度の範囲で選択することが可能である。

【0028】この光電変換層の構成並びに作製方法は、本実施例の記載例に限定されることはなく、必要に応じて可能な構成をとることができることはいうまでもない。

【0029】その後、裏面電極14としてアルミを真空蒸着法によって3000Åの厚さに成膜した。他の裏面電極の種類としては、アルミの他にAg、Cr、Ni、Mo、SUS等を用いることができる。

10 【0030】また、図示されていないが、実際にはさらに樹脂等によって保護膜が形成される。さらに、本実施例においては触れなかったが、太陽電池システムとして構成する場合には、複数の光電変換素子(最小単位の太陽電池)を集積化するのが普通であり、そのための構成が日々知られているが、本発明の構成には直接関係しないのでここでは省略する。

【0031】下記表1に、図1に示す本実施例と比較例との特性を比較した表を示す。この表における比較例は、本実施例の作製工程において、PETフィルム上に

20 アクリル樹脂を塗布する工程を省くことによって作製した光電変換装置である。従ってPETフィルム上にアクリル樹脂を塗布されていることを除く他の構成は本実施例と比較例とは全く同一の構成を有している。

【0032】

【表1】

	J _{sc}	V _{oc}	FF	E _{ff}
本実施例	12.11	0.680	0.449	3.70
比較例	11.28	0.763	0.513	4.34

【0033】上記表1を見るとわかるように、本発明の構成であるアクリル樹脂を塗布したPETフィルムを基板として用いた光電変換装置は、アクリル樹脂を塗布しないPETフィルムを基板として用いた光電変換装置(比較例)に比較して、高い歩留りと変換効率を有していることがわかる。

【0034】なお、図3において、J_{sc}は短絡電流(mA)であり、V_{oc}は開放電圧(V)であり、FFは曲性因子であり、E_{ff}は変換効率である。また、表1に示す特性は、AM-1.0 100mW/cm²の測定条件で計測した値のサンプルの平均データである。

【0035】

【効果】本発明の構成である有機樹脂基板上にアクリル樹脂を塗布する構成をとることにより、この有機樹脂基板を用いた光電変換装置の作製の際に発生するオリゴマーの発生を抑えることができ、光電変換装置の歩留り並びに変換効率を大きく高めることができた。

【0036】また、本発明の構成をとると、オリゴマーの発生を抑えることができるので、基板の加熱に従うオ

リゴマーの発生を考慮する必要がなく、加熱による基板の熱膨張の問題のみを考えて成膜等の工程をおこなうことができるという特徴を得ることができた。

【0037】また、有機樹脂基板上に半導体装置を形成する際に問題となる要素を一つ排除することができたので、作製条件(特に成膜温度)の幅を広くとることができるようになった。

40 【0038】本発明の構成が適用される半導体装置としては、光電変換装置に限られたものではなく、有機樹脂基板上に形成される発光素子、スイッチング素子、センサー等が含まれることはいうまでもない。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明を利用した実施例の光電変換装置の断面図を示す。

【図2】 従来の光電変換装置の断面図を示す。

【符号の説明】

10 有機樹脂フィルム基板

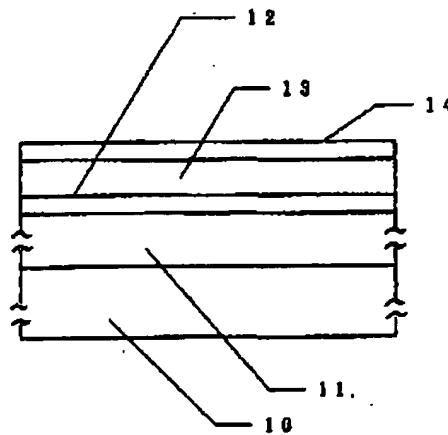
11 アクリル樹脂

12 透明導電膜

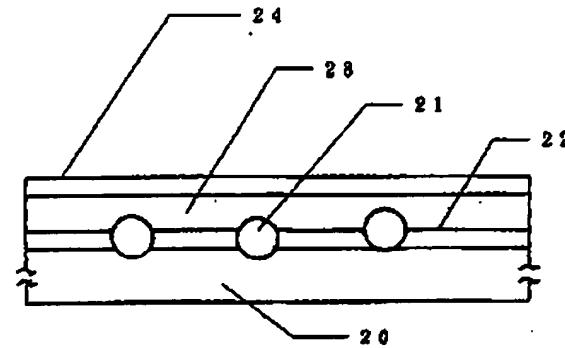
1 3 アモルファスシリコン半導体層
 1 4 裏面電極
 2 0 有機樹脂フィルム基板
 2 1 オリゴマー

2 2 透明導電膜
 2 3 アモルファスシリコン半導体層
 2 4 裏面電極

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 中嶋 節男
 神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半
 導体エネルギー研究所内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS

IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

FADED TEXT OR DRAWING

BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

SKEWED/SLANTED IMAGES

COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

GRAY SCALE DOCUMENTS

LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.